

75 1.2121

9

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. Juni 2002 (13.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/46490 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C23C 14/08,
14/56, 30/00, C03C 17/245

(74) Anwalt: PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR;
Mozartstrasse 17, 80336 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/14304

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Dezember 2001 (06.12.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 60 681.4 6. Dezember 2000 (06.12.2000) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): SZYSZKA, Bernd [DE/DE]; Danziger Strasse 24, 38108 Braunschweig (DE). BIERHALS, Andreas [DE/DE]; Berliner Allee 43, 30175 Hannover (DE). BRINGMANN, Udo [DE/DE]; Schulstrasse 18, 25469 Halstenbek (DE). HÖING, Thomas [DE/DE]; Göttingstrasse 22, 38106 Braunschweig (DE).

Veröffentlicht:
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COATED SUBSTRATE, METHOD FOR REDUCING THE EMISSIVITY OF SUBSTRATES, AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: BESCHICHTETES SUBSTRAT, VERFAHREN ZUR REDUZIERUNG DER EMISSIVITÄT VON SUBSTRATEN UND DESSEN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a coated substrate comprising an optically transparent and electrically conductive layer system that is deposited onto at least one surface of the substrate. The invention also relates to a method for reducing the emissivity of substrates according to which an optically transparent and electrically conductive layer system is deposited onto at least one surface of the substrate. These substrates are used for thermally insulating buildings or for preventing condensation on substrates having a high thermal emissivity, in particular, for preventing condensation on vehicle panes.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein beschichtetes Substrat mit einem an mindestens einer Oberfläche des Substrates abgeschiedenen optisch transparenten und elektrisch leitfähigem Schichtsystem. Und so betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Reduzierung der Emissivität von Substraten bei dem an mindestens einer Oberfläche des Substrates ein optisch transparentes und elektrisch leitfähiges Schichtsystem abgeschieden wird. Verwendung finden die Substrate bei der thermischen Isolierung in Gebäuden oder zur Vermeidung der Kondensation an Substraten mit hohem thermischen Emissionsvermögen und hierzu zählt insbesondere die Kondensation an Fahrzeugverglasungen.

WO 02/46490 A2



Beschichtetes Substrat, Verfahren zur Reduzierung der Emissivität von Substraten und dessen Verwendung

5 Die Erfindung betrifft ein beschichtetes Substrat mit einem an mindestens einer Oberfläche des Substrates abgeschiedenen optisch transparenten und elektrisch leitfähigem Schichtsystem. Und so betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Reduzierung der Emissivität von Substraten bei dem an mindestens einer Oberfläche
10 des Substrates ein optisch transparentes und elektrisch leitfähiges Schichtsystem abgeschieden wird. Verwendung finden die Substrate bei der thermischen Isolierung in Gebäuden oder zur Vermeidung der Kondensation an Substraten mit hohem thermischen Emissionsvermögen und hierzu zählt insbesondere die Kondensation an Fahrzeugverglasungen.
15

20 Die Kondensation von Feuchtigkeit auf Kfz-Verglasung stellt gerade in der kalten Jahreszeit ein Problem dar, welches technisch bislang nicht zufriedenstel-

lend gelöst werden konnte. Die Kondensation setzt ein, wenn das Glas auf Temperaturen unterhalb des Taupunkts auskühlt. Die bisher im Automobilbereich verwendeten Materialien leisten diesem Abkühlprozeß Vorschub. So weisen sowohl die Glasoberflächen als auch die lackierten Bereiche der Karosserie ein vergleichsweise hohes thermisches Emissionsvermögen von etwa $\varepsilon = 0,8$ auf. Damit wirkt die Fahrzeugaußenseite als sehr effizienter Kühlkörper, so daß die Temperatur nachts rasch abnimmt.

Das Abkühlen des Fahrzeugs kann vermindert werden, wenn die Wärmeverluste der Fahrgastzelle verringert werden, d.h. die thermische Emissivität gesenkt wird. Die thermische Emissivität ε ist direkt mit dem elektrischen Schichtwiderstand R_{sh} der Beschichtung verknüpft. Aus J. Szczyrbowfki et al., "New Low Emissivity Coating Based on TwinMagTM Sputtered TiO_2 and Si_3N_4 Layers, Thin Solid Films" 351 (1999, 254), ist für hochleitfähige Schichten die numerische Beziehung

$$\varepsilon = 0,0129 \times R_{sh} - 6,7 \times 10^{-5} \times R_{sh}^2$$

bekannt. So bewirkt beispielsweise eine Beschichtung mit einem Flächenwiderstand von 10Ω , daß die Emissivität von Glas von $\varepsilon = 0,85$ auf $\varepsilon = 0,12$ reduziert werden kann.

Ausgehend hiervon war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung beschichtete Substrate mit stark reduzierter Emissivität sowie ein Verfahren zur Reduzierung der Emissivität bereitzustellen.

Diese Aufgabe wird durch das gattungsgemäße Substrat mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1 und das Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 12 ge-

löst. Die weiteren abhängigen Ansprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf. In den Ansprüchen 19 bis 21 wird die Verwendung der Substrate beschrieben.

5 Erfindungsgemäß wird nun ein beschichtetes Substrat mit einem an mindesten einer Oberfläche des Substrates abgeschiedenen optisch transparenten und elektrisch leitfähigem Schichtsystem bereitgestellt. Dieses zeichnet sich dadurch aus, daß die Beschichtung
10 so gewählt wird, daß das Verhältnis der Emissivität des beschichteten Substrates (ϵ) zur Emissivität des unbeschichteten Substrates (ϵ_0) kleiner 0,2 ist. Auf diese Weise konnte überraschenderweise gezeigt werden, daß ein mit derartigen Scheiben verglastes
15 Kraftfahrzeug entscheidend langsamer abkühlt. Nach 10 Stunden Abkühlzeit waren bezogen auf den Fahrzeuginnenraum gegenüber dem unbeschichteten Fall bei 0 °C Außentemperatur Temperaturdifferenzen im Bereich zwischen 5 und 10 °C zu beobachten.

20 Bevorzugt werden derartige Beschichtungen so gewählt, daß das Verhältnis ϵ zu ϵ_0 kleiner 0,1 ist.

In bezug auf den elektrischen Schichtwiderstand R_{sh}
25 liegt dieser für die erfindungsgemäßen beschichteten Substraten bevorzugt zwischen 1 und 50 Ω .

Als besonders vorteilhaft haben sich als Schichtsysteme solche aus metallischen Oxiden oder Mischoxiden
30 mit transparenten und leitfähigen Eigenschaften erwiesen. Als metallische Oxide oder Mischoxide kommen solche des Zinns oder des Zinks, in metallisch dotierter oder undotierter Form in Frage. Als Dotierelement wird dabei bevorzugt Aluminium, Antimon
35 und/oder Indium verwendet.

Das Schichtsystem wird vorzugsweise mittels reaktiven Mittelfrequenz-Magnetronspattern abgeschieden. Ebenso sind aber auch sämtliche Verfahren des Standes der Technik möglich, die eine großflächige und kostengünstige Aufbringung garantieren.

Als Substrat wird bevorzugt Glas und/oder ein glashaltiges Material eingesetzt. Ebenso ist es möglich, Kunststoffe und/oder kunststoffhaltige Materialien zu beschichten.

In einer weiteren Variante kann das Substrat auch bereits, z.B. mit einem Lack, oberflächenbehandelt sein.

Besonders bevorzugt erfolgt die Beschichtung an einer Fahrzeugkarosserie und/oder einer Fahrzeugverglasung als Substrat.

Das Substrat kann vorzugsweise auch an zwei gegenüberliegenden Oberflächen beschichtet sein. Bezogen auf ein Kraftfahrzeug bedeutet das, daß sowohl die Karosserie von außen als auch an der dem Fahrgastinnenraum zugewandten Oberfläche beschichtet ist.

Erfindungsgemäß wird ebenso ein Verfahren zur Reduzierung der Emissivität von Substraten bereitgestellt, bei dem an mindestens einer Oberfläche des Substrates ein optisch transparentes und elektrisch leitfähiges Schichtsystem abgeschieden wird. Das Verhältnis der Emissivität ϵ des beschichteten Substrates zur Emissivität ϵ_0 des unbeschichteten Substrates wird dabei durch die Beschichtung auf weniger als 0,2 reduziert.

Besonders bevorzugt wird das Verhältnis ϵ zu ϵ_0 auf weniger als 0,1 reduziert.

Verwendung finden die beschichteten Substrate bevorzugt bei der thermischen Isolierung in Gebäuden. Als weitere Anwendungsmöglichkeit besteht in der Vermeidung der Kondensation an Substraten mit hohem thermischen Emissionsvermögen. Hierzu zählen ganz besonders die Kondensation an Fahrzeugverglasung.

Anhand des folgenden Beispiels und der folgenden Figuren soll der erfindungsgemäße Gegenstand näher erläutert werden, ohne diesen auf diese Ausführungsformen einzuschränken.

Fig. 1 zeigt den schematischen Aufbau einer In-Line-Sputteranlage Leybold A700V

Fig. 2 zeigt in einem Diagramm die Abhängigkeit des Reaktivgaspartialdrucks p_{O_2} von der Entladungsleistung P des Reaktiv

Fig. 3 zeigt den Einfluß des Reaktivgaspartialdrucks auf den spezifischen Widerstand und die Al-Konzentration der reaktiv gesputterten ZnO:Al-Proben

Fig. 4 zeigt die entsprechende thermische Emissivität ϵ der Schichten in Abhängigkeit des Reaktivgaspartialdruckes

Fig. 5 zeigt Transmissions- und Reflexionsspektren einer ZnO:Al-Probe

Beispiel 1

Untersucht wurde das reaktive MF-Magnetronspattern von $\text{SnO}_2\text{:Sb}$, ZnO:Al und ZnO:In -Schichtsystemen mit einer In-Line-Sputteranlage. Nachfolgend wird das Ausführungsbeispiel am System ZnO:Al erläutert. Das Schema der Beschichtungsanlage ist dazu in Fig. 1 dargestellt.

Die verwendete Sputteranlage enthält Doppelkathoden-Sputterquellen (Leybold TwinMagTM), die auf zwei konventionelle Magnetron-Kathoden Leybold PK 750 basieren (Targetformat $748 \times 88 \text{ mm}^2$) aufnimmt. Sputtergas und Reaktivgas werden über unabhängige Gasverteiler getrennt über konventionelle Massenflußregler (Fa. MKS) zugegeben. Die Entladungsleistung des Generators kann über einen Steuerrechner, der auch der Datenerfassung der Entladungsparameter dient, eingestellt werden.

Die verwendeten Prozeßparameter bei den hier beschriebenen Untersuchungen sind in Tab. 1 dargestellt.

Tab. 1:

Prozeß	RMFMS, harmonische Anregung TwinMag TM auf PK 750-Basis	
Anlagenparameter	Deposition in Modul M3 Saugvermögen Vakuum-Pumpsystem:	S_{TMP} M3: 100 % sonst: 0%
	Target-Substrat-Abstand:	d_{ST} 90 mm
	Al-Gehalt des Zn:Al-Targets:	C^{TAl} 2.0 wt. %
	Reinheit des Targetmaterials:	99.99 %
	Ar-Fluß:	q_{Ar} $2 \times 100 \text{ sccm}$

	O ₂ -Fluß:	q _{O2}	4x25 sccm
	Gasreinheit:		4.8
	Heiztemperatur:	T _H	RT 250°C
	Dynamische Beschichtung:	V _C	1 mms ⁻¹
Prozeßparameter	Entladungsleistung:	P	≈4 kW
	Leistungsdichte:	P/A	≈3 W cm ⁻²
	Reaktivgaspartialdruck:	p _{O2}	30 ...40 mPa
	Ar-Partialdruck:	p _{Ar}	190...360 mPa
	Prozeßregelung:		P = f(p _{O2})
Substratmaterial	1xBorsilikatglas-Substrate (AF 45)		50x50x1.1 mm ³
	1xStandard-PC (AL 2647)		40x60x4 mm ³
	1xHochtemperatur-PC (HAT 9371)		40x60x4 mm ³

Fig. 2 zeigt die Abhängigkeit des Reaktivgaspartialdrucks p_{O2} von der Entladungsleistung P bei Verwendung der oben beschriebenen Prozeßregelung und den in Tab. 1 beschriebenen Anlagen- und Prozeßparametern für das reaktive Sputtern von transparenten und leitfähigen ZnO:Al-Schichtsystemen.

Zunächst wird der Prozeß bei einer Entladungsleistung von P = 5 kW im Metallic Mode betrieben. In diesem Zustand ist die Targetoberfläche nur geringfügig durch Metalloxide bedeckt, so daß im Vergleich zur oxidierten Targetoberfläche im Oxide Mode eine hohe Metall-Teilchenstromdichte emittiert wird. Das gesputterte Metall reagiert am Substrat und an den Kammerwänden mit dem eingelassenen Sauerstoff. Aufgrund dieser Getterwirkung folgt im Metallic Mode ein geringer Reaktivgaspartialdruck von p_{O2} ≈ 20 mPa.

Beim Absenken der Entladungsleistung kommt es am Punkt A zum abrupten Ansteigen des Reaktivgaspartialdrucks. Diese, für reaktive Sputterprozesse charakteristische Instabilität resultiert aus der einsetzenden Oxidation des Targets. Es kommt zur Abnahme

der Metall-Teilchenstromdichte aufgrund der kleineren Sputterausbeute der oxidierten Targetbereiche, was das Gettern des Reaktivgases beeinträchtigt. Insgesamt wird beim Überschreiten eines kritischen Reaktivgaspartialdrucks ein selbstverstärkender Prozeß angestoßen, der ohne das Eingreifen einer Prozeßregelung den un stetigen Übergang vom Arbeitspunkt A zum Arbeitspunkt C im Oxide Mode zur Folge hat.

Mit Hilfe des oben skizzierten Regelkreises wird die Entladungsleistung beim Erreichen des Punkts A erhöht. Auf diese Weise wird das Umkippen des Prozesses in den Oxide Mode verhindert. Es gelingt, den Prozeß im gesamten instabilen Bereich (Transition Mode) entlang der Kennlinie AB vom Metallic Mode in den Oxide Mode zu überführen.

Fig. 3 zeigt den Einfluß des Reaktivgaspartialdrucks auf den spezifischen Widerstand und die Al-Konzentration der reaktiv gesputterten ZnO:Al-Proben für unterschiedliche Heizertemperaturen, während Fig. 4 die entsprechende thermische Emissivität ϵ der Schichten in Abhängigkeit des Reaktivgaspartialdruckes zeigt.

Für $p_{O_2} > 35$ mPa wachsen die Schichten unter O_2 -Überschuß auf, so daß die Dotanten oxidieren, was zu hochohmigen Schichten führt. Für $p_{O_2} < 30$ mPa wachsen metallreiche, absorbierende Schichten auf. Bei hoher Substrattemperatur führt die Zn-Desorption aufgrund des hohen Zn-Dampfdrucks zur Desorption überschüssiger Zn-Atome, so daß transparente, mit Al angereicherte Schichten resultieren, die aufgrund der hohen Al-Konzentration und des damit verbundenen Al_2O_3 -Einbaus ebenfalls schlecht leitfähig sind. Hochleitfähige Schichten können nur bei Prozeßführung im Transition Mode im Reaktivgaspartialdruckbereich von

5 $p_{O_2} = 30 - 35$ mPa abgeschieden werden. Bei Al-Konzentrationen um 2 - 2.5 at. % resultieren bei einer Heizertemperatur von 250 °C hochleitfähige Schichten mit einem spezifischen Widerstand von 340 $\mu\Omega\text{cm}$, entsprechend einer thermischen Emissivität von 4%.

10 Die Transmissions- und Reflexionsspektren einer hochwertigen ZnO:Al-Probe mit einem Schichtwiderstand von $R_{sh} = 5.1 \Omega$ entsprechend einer Emissivität von $\epsilon = 0.06$ sind in Fig. 5 wiedergegeben. Die Deposition erfolgte hierbei einer Heiztemperatur von $T_H = 350$ °C, entsprechend einer Substrattemperatur von $T_S \approx 250$ °C. Im sichtbaren Spektralbereich weist die Probe
15 aufgrund der hohen Transmission dielektrisches Verhalten auf. Zum IR erfolgt die Plasmaresonanz der freien Ladungsträger, so daß das Reflexionsvermögen stark ansteigt.

Patentansprüche

- 5 1. Beschichtetes Substrat mit einem an mindestens
einer Oberfläche des Substrates abgeschiedenen
optisch transparenten und elektrisch leitfähigem
Schichtsystem,
10 dadurch gekennzeichnet,
dass die Beschichtung so gewählt wird, dass das
Verhältnis der Emissivität des beschichteten
Substrates ϵ zur Emissivität des unbeschichteten
Substrates ϵ_0 kleiner 0,2 ist.
15
2. Beschichtetes Substrat nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis $\epsilon:\epsilon_0$
weniger als 0,1 beträgt.
- 20 3. Beschichtetes Substrat nach mindestens einem der
vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass der elektrische
Schichtwiderstand R_{sh} des Schichtsystems zwi-
schen 1 und 50 Ω liegt.
25
4. Beschichtetes Substrat nach mindestens einem der
vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass das Schichtsystem
aus einem metallischen Oxid oder Mischoxid, z.B.
30 mit Zinn oder Zink, in metallisch dotierter oder
undotierter Form besteht.

5. Beschichtetes Substrat nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das metallische Oxid mit Aluminium, Antimon und/oder Indium dotiert ist.
6. Beschichtetes Substrat nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Schichtsystem mittels reaktivem Mittelfrequenz-Magnetron-sputtern abgeschieden worden ist.
7. Beschichtetes Substrat nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat aus Glas und/oder einem glashaltigen Material besteht.
8. Beschichtetes Substrat nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat aus einem Kunststoff und/oder einem kunststoffhaltigen Material besteht.
9. Beschichtetes Substrat nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat, z.B. einem Lack, oberflächenbehandelt ist.
10. Beschichtetes Substrat nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat eine Fahrzeugkarosserie und/oder eine Fahrzeugverglä-

sung ist.

- 5 11. Beschichtetes Substrat nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat an zwei gegenüberliegenden Oberflächen beschichtet ist.
- 10 12. Verfahren zur Reduzierung der Emissivität von Substraten bei dem an mindestens einer Oberfläche des Substrates ein optisch transparentes und elektrisch leitfähiges Schichtsystem abgeschieden wird und das Verhältnis der Emissivität ϵ des beschichteten Substrates zur Emissivität ϵ_0 des unbeschichteten Substrates auf weniger als 15 0,2 reduziert wird.
- 20 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis $\epsilon:\epsilon_0$ auf weniger als 0,1 reduziert wird.
- 25 14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Schichtsystem aus einem metallischen Oxid, z.B. mit Zinn oder Zink, in metallisch dotierter oder undotierter Form gebildet wird.
- 30 15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das metallische Oxid mit Aluminium, Antimon und/oder Indium dotiert wird.

16. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 15,
dadurch gekennzeichnet, dass das Schichtsystem
mittels reaktivem Mittelfrequenz-
Magnetronspütern abgeschieden wird.
17. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 16,
dadurch gekennzeichnet, dass ein Substrat aus
Glas und/oder einem glashaltigen Material verwendet wird.
18. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 17,
dadurch gekennzeichnet, dass ein Substrat aus
einem Kunststoff und/oder einem kunststoffhaltigen Material verwendet wird.
19. Verwendung des beschichteten Substrates nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 zur thermischen Isolierung in Gebäuden.
20. Verwendung des beschichteten Substrates nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Vermeidung der Kondensation an Substraten mit hohem thermischen Emissionsvermögen.
21. Verwendung nach Anspruch 20 zur Vermeidung der Kondensation an Fahrzeugverglasungen.

Fig. 1

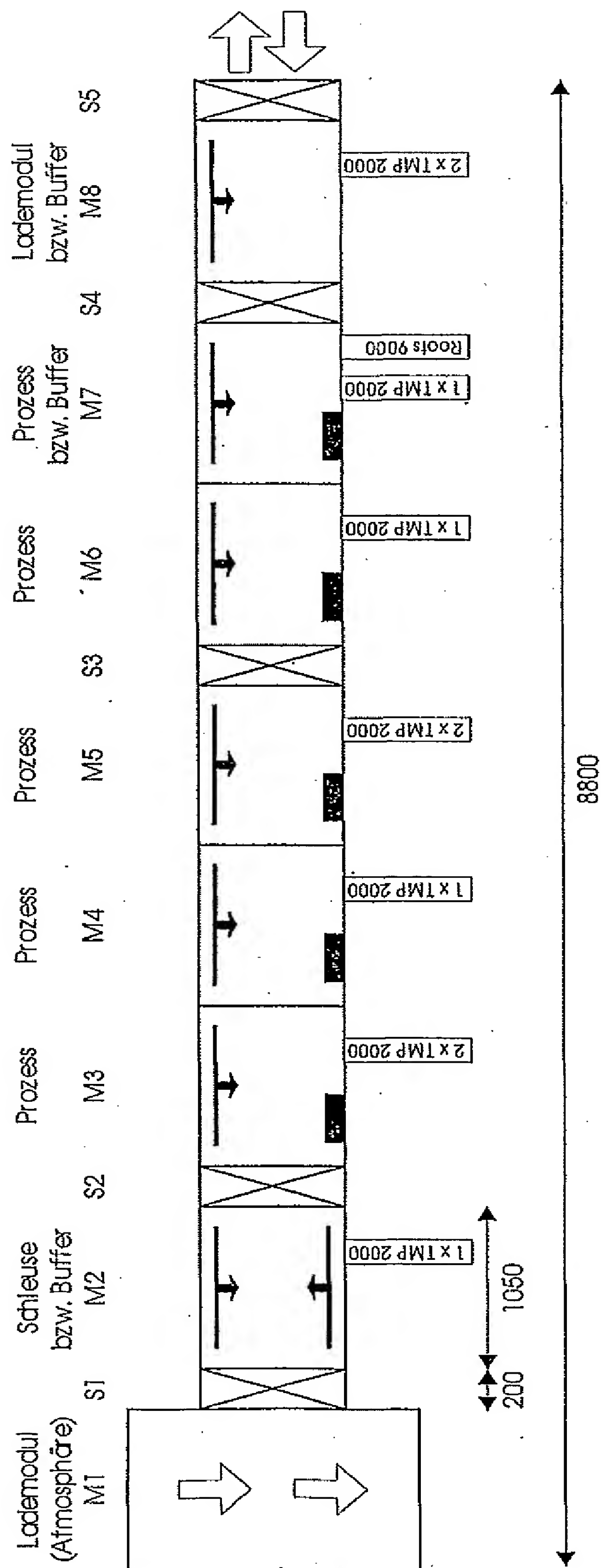
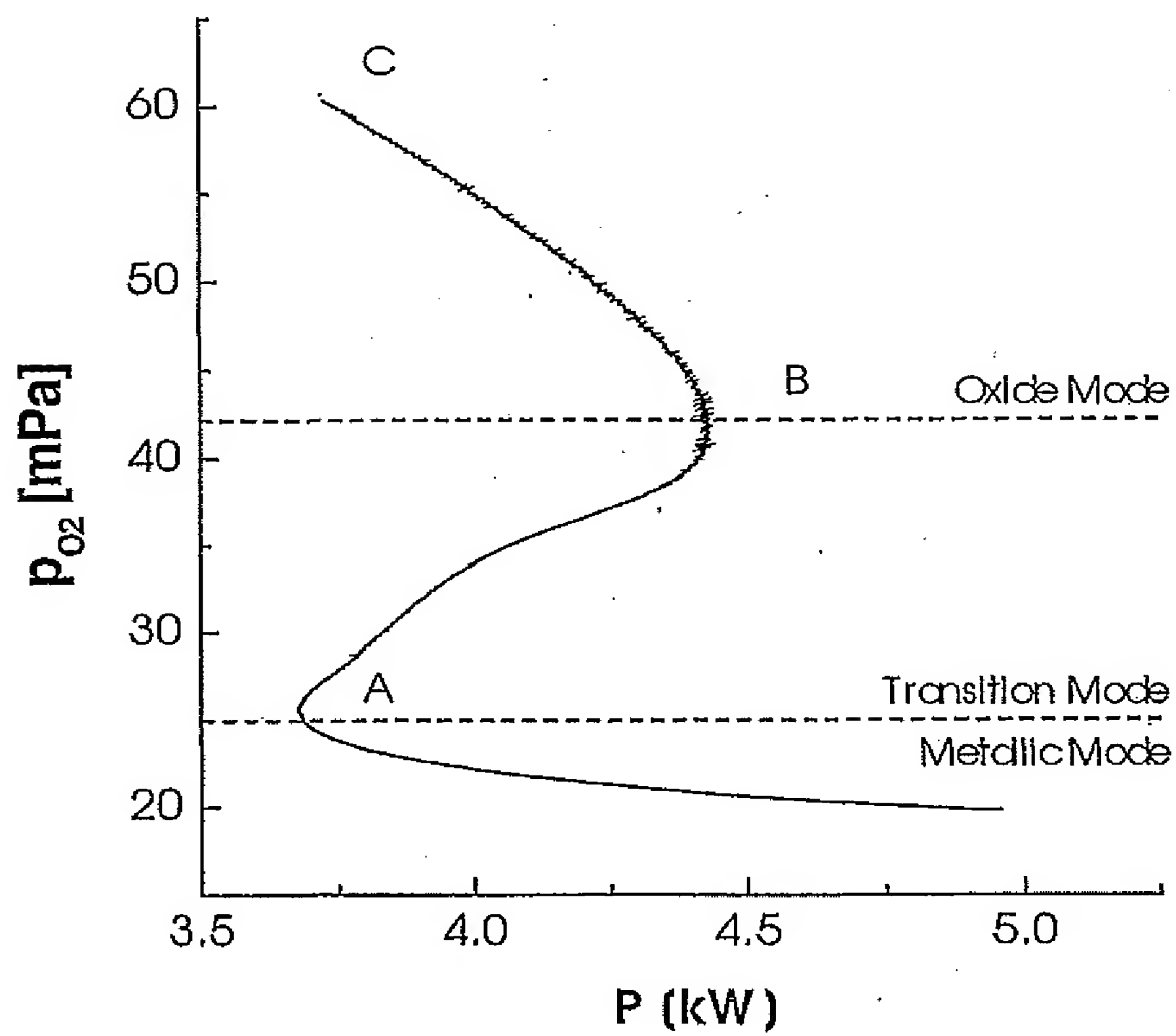


Fig. 2



5

10

15

Fig. 3

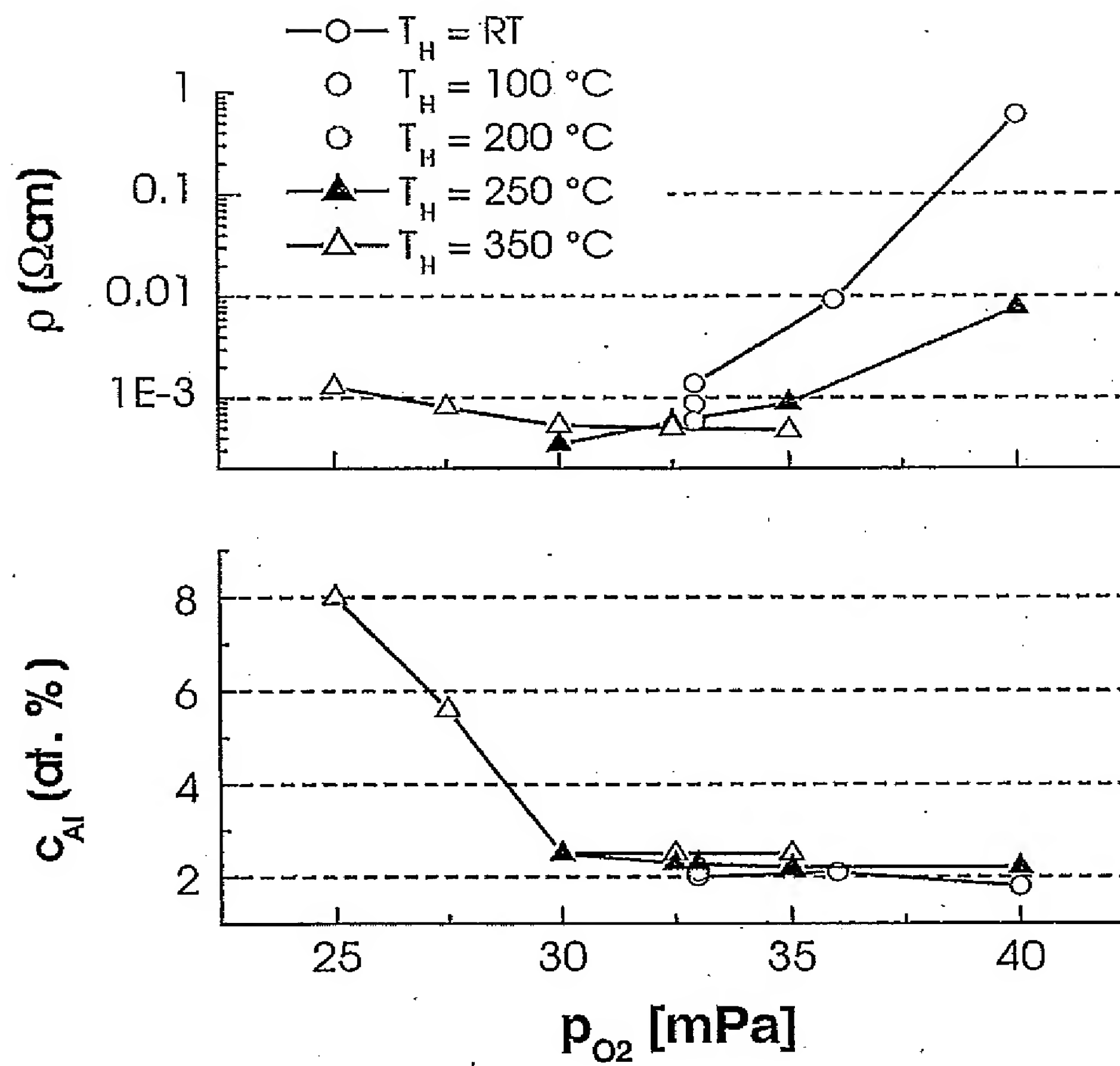


Fig. 4

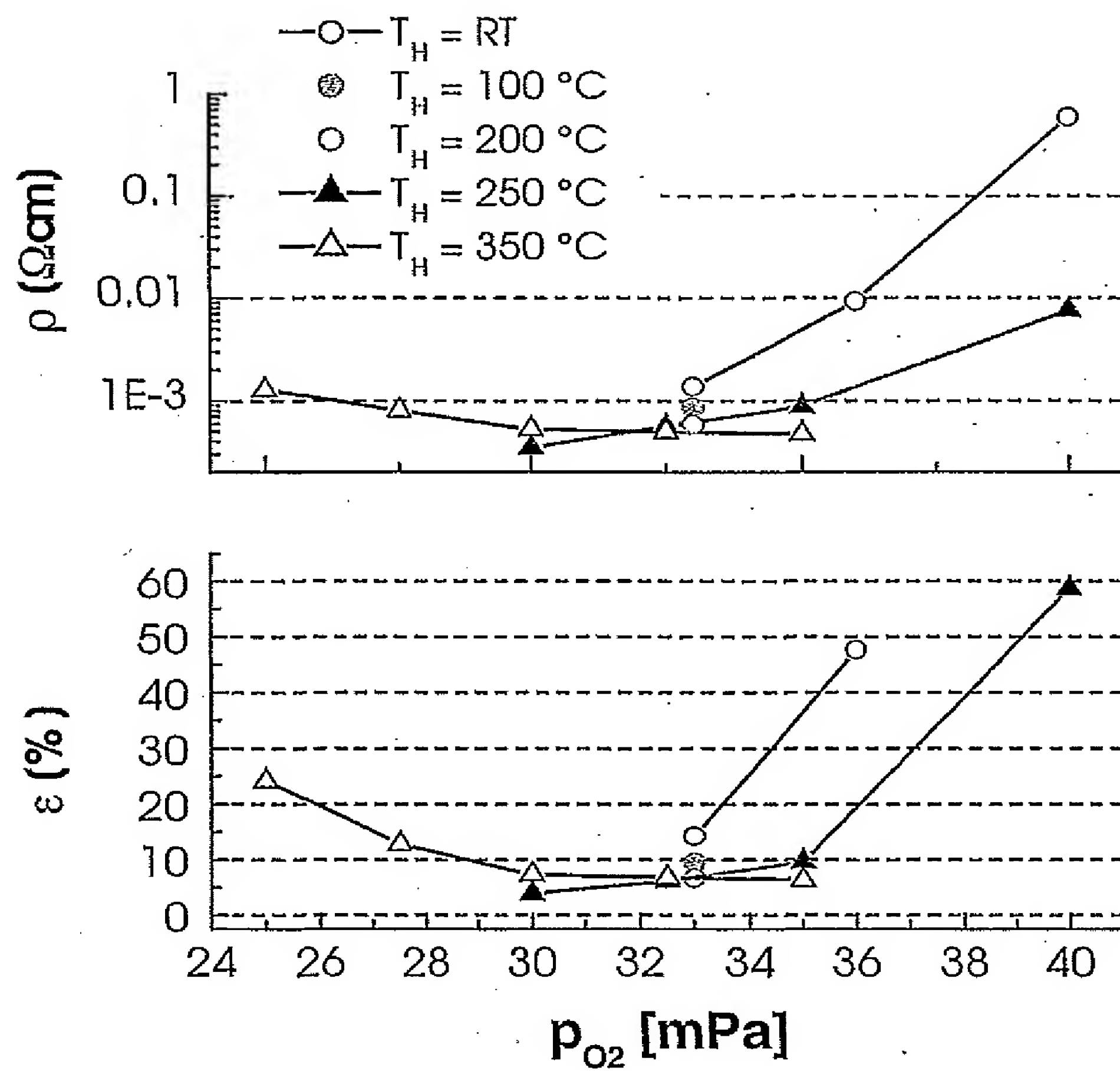


Fig. 5

